

Республиканская олимпиады Юниоры-2019.

Областной этап. Теоретический тур

Регламент:

- Время выполнения: 180 минут
- **Разрешается** пользоваться калькулятором
- **Запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, в том числе любыми таблицами, кроме периодической таблицы, предоставленной ниже.
- Суммарный балл за работу – 31 балл.

1																18	
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Раздел №1. Материя (7 баллов)

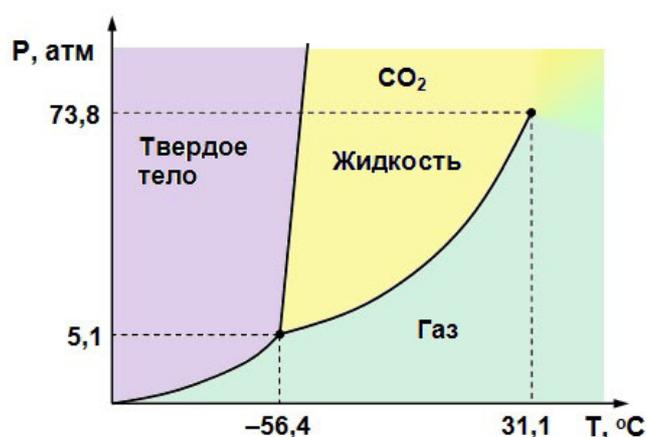
Республика Казахстан славится своими нефтяными месторождениями. Особенностью нашей нефти является сравнительно высокое содержание соединений серы. В природе существует 4 стабильных изотопа серы – ^{32}S (94.93%), ^{33}S (0.76%), ^{34}S (4.29%) и ^{36}S (0.02%).

1. Найдите точную атомную массу серы (1 балл)

$$A_r(\text{S}) = 0.9493 * 32 + 0.0076 * 33 + 0.0429 * 34 + 0.0002 * 36 = 32.0942$$

(0 баллов если указано меньше, чем 4 значащих цифры)

Ниже приведена фазовая диаграмма для углекислого газа:



Одно из определений тройной точки (также известна как точка росы) звучит следующим образом: точка росы – это максимальные значения температуры и давления при которых возможна сублимация (также известная как возгонка).

2. Укажите тройную точку углекислого газа (1 балл)

$$T = -56.4^{\circ}\text{C}, p = 5.1 \text{ атм}$$

Критическая точка определяется как температура и давление выше которых невозможно существование жидкой фазы. Иными словами, выше этой точки становится невозможным отличить фазы жидкости и газа.

3. Укажите критическую точку для углекислого газа (1 балл)

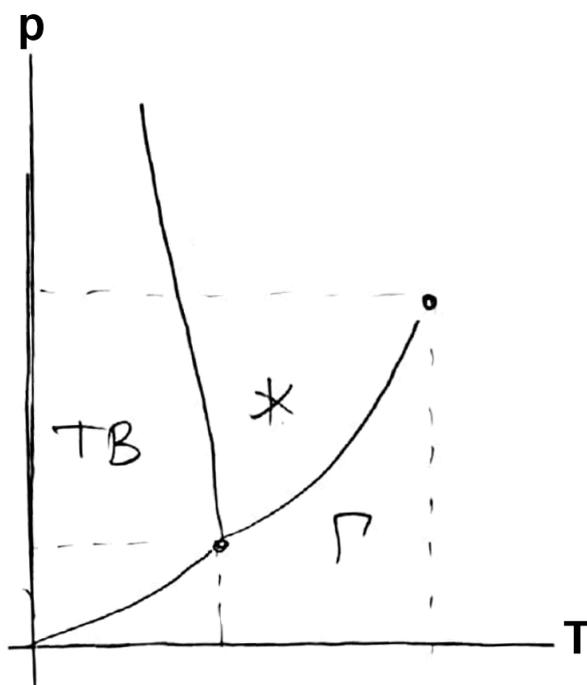
$$T = 31.1^{\circ}\text{C}, p = 73.8 \text{ атм}$$

Практически все вещества имеют схожую форму фазовой диаграммы. Единственным исключением является вода.

4. Используя бытовые знания о свойствах воды изобразите схематически фазовую диаграмму для воды (2 балла)

Известно, что когда вода замерзает (превращается в лед) она расширяется. Это довольно нетипичное поведение для материи, ибо, как правило, кристаллизация сопровождается уменьшением объема (увеличением плотности).

Поскольку твердая фаза воды обладает меньшей плотностью, она будет менее выгодна при высоких давлениях, а значит температура плавления при высоких давлениях будет ниже, чем при низких давлениях. Таким образом, мы получаем фазовую диаграмму, где кривая, отвечающая за переход из твердой в жидкую фазу, имеет отрицательный наклон. (1 балл за график, 1 балл за объяснение)



Та фаза, которая образуется выше критической точки называется сверхкритической жидкостью. Одним из применений данной жидкости является экстракция с помощью сверхкритической жидкости, например при декаффеинировании зеленых кофейных зерен. Такая экстракция возможна благодаря тому, что сверхкритическая жидкость одновременно обладает двумя свойствами, одно из которых характерно исключительно для жидкостей, а другое для газов.

5. Укажите свойство характерное для жидкостей и свойство характерное для газов (2 балла)

Свойство, характерное для жидкостей – способность растворять другие вещества (1 балл)

Свойство характерное для газов – способность расширяться/сжиматься при изменении давления (1 балл)

Раздел №2. Структура, свойства и функции (7 баллов)

Известно, что кислоты диссоциируют в воде на ионы водорода (протония) и анионы кислотных остатков. Ионы водорода, образующиеся в процессе диссоциации кислот влияют на такой фактор как показатель кислотности, также известный как рН. Принято, что сильные кислоты полностью распадаются на соответствующие ионы, в то время как слабые – не полностью и степень диссоциации последних определяется константой равновесия. Также кислоты могут быть классифицированы на одноосновные и двухосновные, в зависимости от количества ионов водорода, выделяемых при диссоциации.

Соляная кислота является главным компонентом кислотности в среде желудка человека. В этом пункте мы рассмотрим 0.1М раствор соляной кислоты (*раствор №1*).

6. Рассчитайте рН данного раствора (*раствор №1*), если соляная кислота является сильной одноосновной кислотой (1 балл)



$$[H^+] = c_o(HCl) = 0.1M$$

$$pH = -\log[H^+] = -\log(0.1) = 1$$

При очень низких концентрациях соляной кислоты, мы вынуждены рассматривать также и автопротолиз воды, которым мы пренебрегли в предыдущем пункте. Допустим, мы приготовили разбавленный раствор соляной кислоты с концентрацией $1 \times 10^{-8}M$ (*раствор №2*). Известно, что в данном растворе соблюдается следующее равенство:

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

7. Рассчитайте рН *раствора №2*. (3 балла)



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ (1 балл – константа автопротолиза воды)}$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

$$[H^+] = [Cl^-] + \frac{K_w}{[H^+]}$$

$$[H^+]^2 - [Cl^-][H^+] - K_w = 0 \text{ (1 балл)}$$

$$[H^+]^2 - 10^{-8}[H^+] - 10^{-14} = 0 \text{ т.к. } [Cl^-] = c_o(HCl)$$

Решая квадратное уравнение получаем $[H^+] = 1.05 * 10^{-7} M$

$$pH = -\log[H^+] = 6.98 \text{ (1 балл)}$$

0 баллов если указан $pH = 7$

Уксусная кислота – наиболее распространенный пример слабой одноосновной кислоты. Формула уксусной кислоты CH_3COOH , а ее pK_a равен 4.76.

8. Рассчитайте pH 0.1M раствора уксусной кислоты (3 балла)



Обозначим CH_3COOH как HA , а CH_3COO^- как A^-

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ (1 балл)}$$

$$K_a = 10^{-pK_a} = 1.74 * 10^{-5} \text{ (1 балл)}$$

Допустим диссоциирует x моль HA . Т.к. в ходе реакции объем не меняется, концентрации пропорциональны кол-ву молей. Таким образом, в конкретно данном случае можно оперировать выражением «реагирует x M вещества». При этом образуется x M H^+ и A^- . Остается $0.1-x$ M HA . Подставляем все в выражение для константы кислотности и решаем квадратное уравнение.

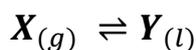
$$1.74 * 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

Получаем $x = 1.31 * 10^{-3}$.

$$pH = -\log x = 2.88 \text{ (1 балл)}$$

Раздел №3. Взаимодействие материи (10 баллов)

При гидролизе карбида содержащего 37.47% углерода по массе образуется газ X , при нагревании которого в присутствии правильного катализатора можно получить Y по следующей схеме (коэффициенты не указаны):



9. Найдите формулы и назовите соединения X и Y (2 балла)

Карбид содержит 37.47% углерода по массе. Пусть формула карбида Me_xC_y
Составим пропорцию

37.47% соответствует $12y$

62.53% соответствует $Ar(Me)*x$

$$Ar(Me) = 20.03 * \frac{x}{y}$$

Подбором разных значений x и y , находим значение атомной массы металла. Для $x = 1, y = 2, Ar(Me) = 40.06$ – очень похоже на Кальций. Значит формула карбида CaC_2

При гидролизе карбида образуется газ C_2H_2 – ацетилен (1 балл)

Примечание: если указан ацетилен без формулы карбида – 0 баллов.

Крайне известная реакция с ацетиленом – образование бензола, который и является соединением Y. Формула C_6H_6 (1 балл)

Известны следующие термодинамические данные:

	$\Delta_c H^\circ_{298}$ (кДж/моль)	S°_{298} (Дж/(К*моль))
$X_{(g)}$	-1299	200.9
$Y_{(l)}$	-3267	173.4

10. Определите при какой температуре возможно превращение X в Y (3 балла). Если вы не решили предыдущий пункт, можете считать, что при образовании 1 моль Y используется 4 моля X.

Для начала, вспомним из предыдущего пункта, что X – ацетилен, Y – бензол. Тогда уравнение реакции имеет следующие коэффициенты



Найдем изменение энтальпии реакции (закон Гесса)

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= 3\Delta_c H^\circ_{298}(X) - \Delta_c H^\circ_{298}(Y) = 3 * (-1299) - (-3267) \\ &= -630 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (1 \text{ балл}) \end{aligned}$$

Найдем изменение энтропии реакции

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0(Y) - 3S_{298}^0(X) = 173.4 - 3 * 200.9 \\ &= -429.3 \text{ Дж} * \frac{\text{К}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}\end{aligned}$$

Наконец, найдем температуру при которой $\Delta_r G < 0$

$$-630 - x \left(-\frac{429.3}{1000} \right) < 0$$

Решая неравенство, находим $T < 1468 \text{ К}$ (1 балл)

Если ученик использовал коэффициенты 1:4

$$\Delta_r H = -1929 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

$$\Delta_r S = -630.2 \text{ Дж} * \frac{\text{К}}{\text{моль}} \text{ (1 балл)}$$

$T < 3061 \text{ К}$ (1 балл)

Столкновение химических соединений в ходе химической реакции можно смоделировать при помощи эластичных шариков. Известно, что скорость реакции прямо пропорциональна вероятности столкновения шариков (в случае химических реакций мы используем концентрации вместо вероятности), а константа пропорциональности в этом случае называется константой скорости. Так если в нашей модели сталкиваются два шарика **A** и **B** и дают при этом продукт **C**, скорость данной реакции будет иметь следующий вид:

$$v = k[A][B],$$

Где v – скорость реакции, k – константа скорости, а $[A]$ и $[B]$ являются концентрациями шариков **A** и **B** соответственно.

11. Напишите выражения для скоростей следующих реакций (3 балла):

- $2A \rightarrow 3B$, константа скорости k_1
- $2B \rightarrow C$, константа скорости k_2
- $C \rightarrow 2D$, константа скорости k_3

$$v_1 = k_1[A]^2 \text{ (1 балл)}$$

$$v_2 = k_2[B]^2 \text{ (1 балл)}$$

$$v_3 = k_3[C] \text{ (1 балл)}$$

Предположим, что шарики А – среднего размера, В – малого, С – большого.

12. Расставьте в порядке возрастания величины скоростей реакций, указанных в предыдущем пункте. Для рассуждений используйте только вероятности столкновения частиц (2 балла)

В третьей реакции необходим только один шарик (т.е. не нужно учитывать вероятность столкновения двух шариков). Таким образом эта реакция будет протекать быстрее всех остальных.

Первые две реакции обладают одинаковым порядком – необходимо столкновение двух шариков. При этом, поскольку шарики А больше шариков В, вероятность столкновения шариков А выше таковой для шариков В. В итоге, имеем:

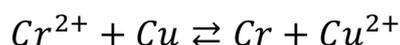
$$v_2 < v_1 < v_3 \text{ (2 балла)}$$

1 балл если нет объяснения.

Раздел №4. Общие задачи (7 баллов)

Активность металлов можно оценивать электрохимическим путем. Например, можно сделать гальванический элемент с одной стороны состоящий из хромовой пластинки, погруженной в раствор сульфата хрома, а с другой стороны состоящий из медной пластинки, погруженной в сульфат меди. Затем, можно измерить ЭДС данного элемента.

Мы предполагаем, что реакция будет протекать следующим путем:



Известно, что $E^\circ_{Cr^{2+}/Cr} = -0.852В$, $E^\circ_{Cu^{2+}/Cu} = +0.338В$

13. Напишите уравнения полуреакций, происходящих в данном гальваническом элементе. Укажите, какая из этих реакций протекает на катоде, а какая на аноде (2 балла)

На катоде происходит восстановление хрома (1 балл)



На аноде происходит окисление меди (1 балл)

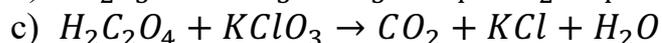
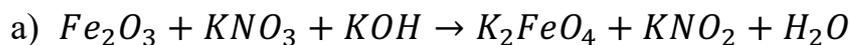


14. Посчитайте ЭДС данного элемента (1 балл)

В данном случае хром восстанавливается, а медь окисляется. Поэтому

$$E = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = -0.852 - (+0.338) = -1.190 \text{ В}$$

Существует пословица: плох тот химик, который забывает расставить коэффициенты в химических реакциях.

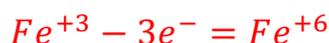


Выше предоставлены 4 уравнения реакций.

15. Расставьте коэффициенты в каждой реакции методом электронного или ионного баланса. Коэффициенты расставленные без использования любого из этих методов оцениваться не будут. (4 балла).

Реакция а)

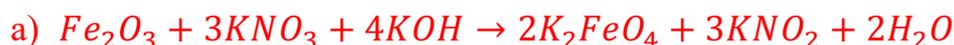
Железо окисляется из +3 в +6



Азот восстанавливается из +5 в +3

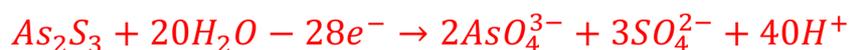


Значит на 2 моль железа необходимо 3 моль нитратов. Получаем (1 балл)



Реакция б)

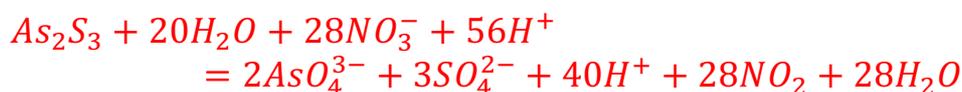
Начинаем составлять полуреакции



Аналогично для азотной кислоты



Домножаем вторую полуреакцию на 28 и прибавляем к первой





Реакция с)

Углерод окисляется из +3 в +4



Хлор восстанавливается из +5 в -1



Значит на 1 моль хлора приходится 6 моль углерода. Получаем (1 балл)



Реакция д)



Марганец окисляется из +2 в +7

Висмут восстанавливается из +5 в +3

Соотношение: 2:5

Получаем: (1 балл)

